RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 501 908**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A2

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION

(21) **N° 81 04852**

Se référant : au brevet d'invention n° 76 03259 du 6 février 1976.

(54) **Croissance épitaxiale accélérée en phase vapeur, sous pression réduite.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 L 21/20.

(22) Date de dépôt..... 11 mars 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 17-9-1982.

(71) Déposant : LABORATOIRES D'ELECTRONIQUE ET DE PHYSIQUE APPLIQUEE LEP, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Louis Gentner.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Pierre Gendraud, société civile SPID,
209, rue de l'Université, 75007 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

CROISSANCE EPITAXIALE ACCELEREE EN PHASE VAPEUR, SOUS PRESSION REDUITE.

L'invention concerne un procédé de dépôt monocristallin d'arséniure de gallium sur un substrat, par épitaxie en phase vapeur selon la méthode dite au trichlorure d'arsenic, telle que la fraction molaire du trichlorure d'arsenic dans les vapeurs réactives à l'entrée du réacteur d'épitaxie soit supérieure à 2.10^{-2}, et que le plan de croissance du substrat soit choisi parmi les plans vicinaux du plan (1,0,0). Ce procédé est celui décrit dans le brevet d'invention 2.356.271, déposé au nom de la Demanderesse le 6 Février 1976, sous le titre "Croissance accélérée en phase vapeur".

Le présent certificat d'addition se rattache à ce brevet, au moins par sa revendication principale, en ce qu'il concerne le même procédé de dépôt. Il a pour but de préciser les conditions de croissance de ces couches monocristallines, en vue d'en améliorer l'homogénéité, en épaisseur et en dopage.

Il est connu en effet de l'art antérieur que le dépôt en phase vapeur sous pression réduite permet d'obtenir une meilleure homogénéité des couches déposées ; cependant, la vitesse de dépôt étant sensiblement proportionnelle à la pression totale dans le réacteur d'épitaxie, elle devient rapidement inférieure à un

niveau utile, par exemple pour des pressions totales dix fois moindres.

L'invention s'appuie sur le fait que le régime accéléré de croissance, tel que décrit dans le brevet précité, se conserve pour des pressions totales réduites.

Le procédé selon la présente invention est donc remarquable en ce que la pression totale dans le réacteur d'épitaxie est inférieure à 1 atmosphère, par exemple comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} atmosphère.

De cette manière, on réalise un bon compromis, entre le souci d'homogénéité des couches et celui de croissance à une vitesse industriellement possible.

La description qui va suivre en regard des dessins annexés donnés à titre non limitatif, permettra de mieux comprendre comment l'invention s'exécute et d'en apprécier sa portée.

La figure 1 représente un réacteur d'épitaxie, apte à utiliser le procédé selon la présente invention.

La figure 2 représente un graphique, donnant la relation entre le taux de croissance et la fraction molaire de $AsCl_3$.

Le réacteur d'épitaxie, tel que représenté à la figure 1, n'est pas très différent de celui décrit dans la demande principale. Il se présente généralement sous la forme d'un tube réacteur en quartz (1) d'un diamètre de l'ordre de 25 à 60 mm, chauffé par un four à résistance à deux zones (2), régulées en température au moyen de thermocouples (3). A l'entrée du réacteur, un tube (4) amène les vapeurs réactives, à savoir du trichlorure d'arsenic, de l'hydrogène et des dopants éventuels, sur une nacelle (5) en quartz contenant le gallium ou l'arséniure de gallium. Les substrats (6) d'arséniure de gallium, à faire croître, sont

disposés sur un support (7), prolongé par une tige de manoeuvre (8) également en quartz.

La distribution des vapeurs réactives se compose essentiellement d'une entrée d'hydrogène et d'une entrée de vapeurs de trichlorure d'arsenic, entraînés également par de l'hydrogène, ce qui permet de faire varier dans une large mesure et le débit d'hydrogène (typiquement de l'ordre de 300 cm^3/minute) et la fraction molaire du trichlorure d'arsenic.

L'extrémité du tube (9) est reliée à une pompe à vide (10) par l'intermédiaire d'une vanne (11) régulatrice de la pression. La détermination de la pression à l'intérieur du réacteur peut se faire par exemple au moyen d'un manomètre (12).

Après avoir introduit la nacelle (5) dans le réacteur d'épitaxie, et les substrats dans une zone d'attente, un courant d'hydrogène de l'ordre de 300 cm^3/minute est établi et le four est mis en chauffe jusqu'à atteindre les températures de fonctionnement, à savoir par exemple une température de source de l'ordre de $T_S \simeq 770°C$ et une température de dépôt de l'ordre de $T_D \simeq 720°C$, le gradient de température établi le long du four étant obtenu au moyen du four à deux zones, classique et déjà décrit dans des publications antérieures. Après avoir saturé la source en arsenic, et mis en marche la pompe à vide, les substrats (6) sont alors amenés dans le réacteur proprement dit, au moyen de la tige (8).

Les expériences menées en laboratoire, ont permis de montrer que la vitesse de dépôt dépend de la pression totale, à l'intérieur du réacteur, d'une façon sensiblement proportionnelle, et que si cette pression peut varier dans une assez large mesure entre 1 atmosphère et 10^{-3} atmosphère, la vitesse de dépôt atteint des valeurs pratiquement négligeables, en tout cas inférieures au micron, en régime classique, mais

que le régime de vitesse accélérée (pour des fractions molaires de $AsCl_3$ supérieures à 2.10^{-2}) subsiste dans la même proportion.

Ce résultat inattendu permet d'obtenir une vitesse de dépôt suffisante - par exemple de l'ordre de 10 µm/heure pour une pression totale de 10^{-1} atmosphère et 4 µm/heure pour une pression totale de 10^{-2} atmosphère - tout en améliorant l'homogénéité des couches ainsi déposées, tant en épaisseur, qu'en dopage. La figure 2 représente ainsi un graphique comparatif, donnant la relation entre le taux de croissance et la fraction molaire de $AsCl_3$, pour des plans vicinaux de (1,0,0), pour une pression normale de 1 atmosphère (courbe supérieure) et pour une pression réduite de 0,1 atmosphère (courbe intermédiaire), et de 0,01 atmosphère (courbe inférieure).

Il est a noter ici que l'on peut également travailler avec un gaz neutre, par exemple de l'hélium (He), au lieu de l'hydrogène (H_2), ou dans des conditions isothermes, en conservant pratiquement les mêmes caractéristiques. En outre, l'existence de ces différents régimes cinétiques étant liée semble-t-il au processus de transport des espèces chimiques par des halogènes, par exemple les chlorures, il est donc transposable à des systèmes de réactions plus complexes, en particulier aux systèmes ternaires (Ga, In, P) ou (Ga, In, As) et quaternaires (Ga, In, As, P) sans pour cela faire oeuvre d'esprit, donc en restant dans le cadre de la présente invention, tel que défini par les revendications ci-après annexées.

REVENDICATIONS :

1. Procédé de dépôt monocristallin d'arséniure de gallium, sur un substrat (6), par épitaxie en phase vapeur selon la méthode dite au trichlorure d'arsenic, telle que la fraction molaire du trichlorure d'arsenic dans les vapeurs réactives à l'entrée du réacteur d'épitaxie (1) soit supérieure à 2.10^{-2} et que le plan de croissance du substrat (6) soit choisi parmi les plans vicinaux du plan (1,0,0), selon la revendication 1 du brevet principal, caractérisé en ce que la pression totale dans le réacteur d'épitaxie (1) est inférieure à 1 atmosphère.

2. Procédé de dépôt monocristallin d'arséniure de gallium, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression totale dans le réacteur d'épitaxie (1) est choisie entre 10^{-3} et 10^{-1} atmosphère.

3. Produits obtenus par la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1 ou 2.

2501908

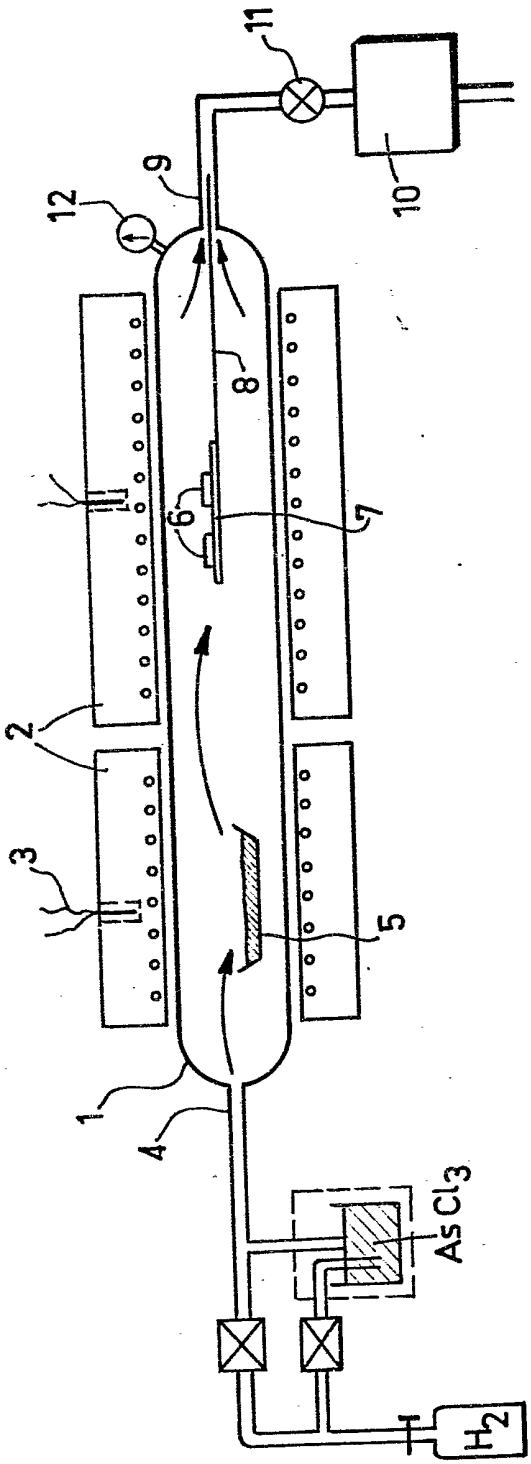


FIG.1

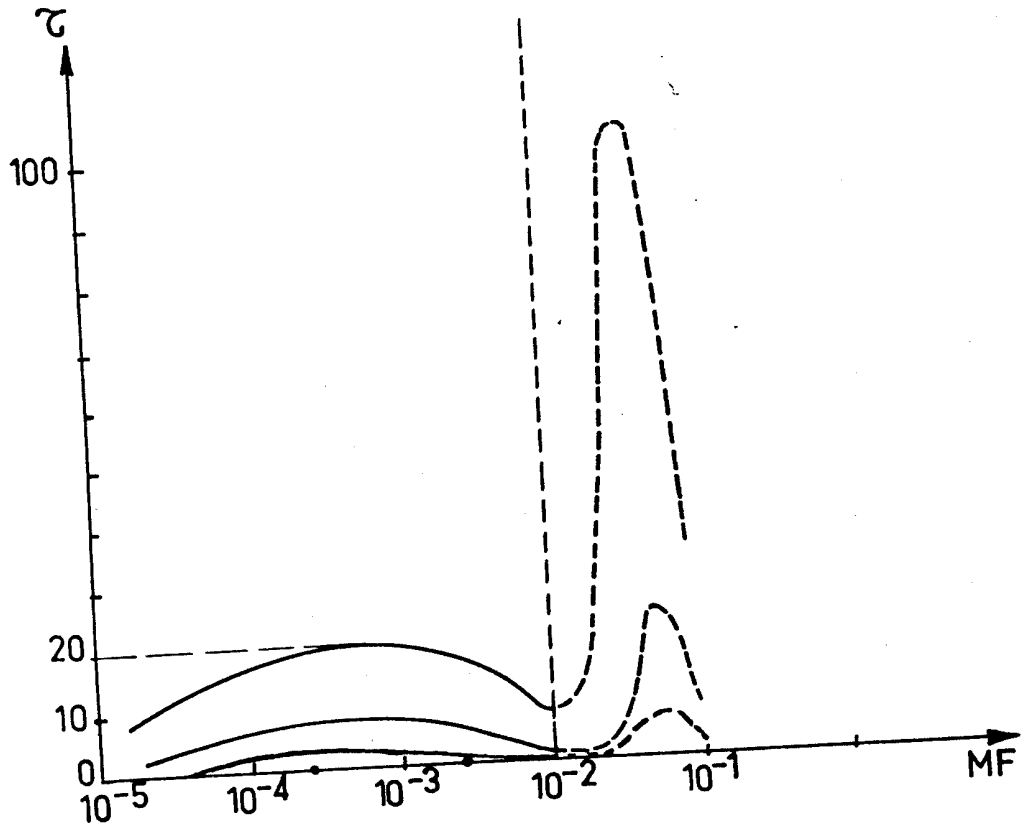


FIG.2